

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
18 mars 2004 (18.03.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/023054 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ : F25J 3/04(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002420

(22) Date de dépôt international : 30 juillet 2003 (30.07.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

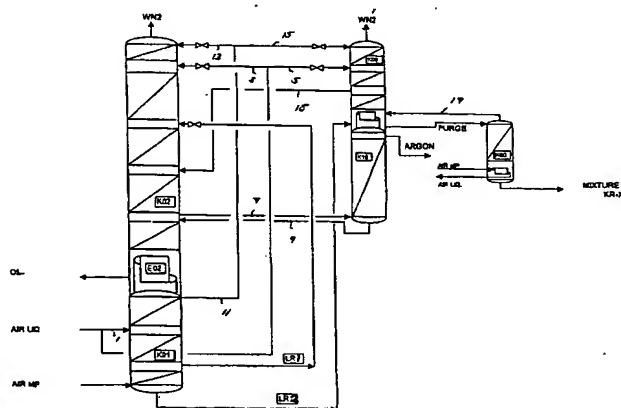
(30) Données relatives à la priorité :
02/10922 4 septembre 2002 (04.09.2002) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : L'AIR
LIQUIDE, SOCIETE ANONYME A DIRECTOIRE
ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ETUDEET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES
CLAUDE [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris
Cedex 07 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : JAOUANI,
Lasad [FR/FR]; 21, rue du Chemin Vert, F-93000 Bobigny
(FR). JUDAS, Frédéric [FR/FR]; 2, rue des Vallées,
F-92290 Châtenay Malabry Cedex (FR). SAULNIER,
Bernard [FR/FR]; 3, avenue Marie-Louise Vincent,
F-92250 La Garenne Colombes (FR).(74) Mandataire : MERCEY, Fiona et al; L'Air Liquide S.A.,
75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).

(81) États désignés (national) : CN, JP, RU, UA, US.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD AND INSTALLATION FOR PRODUCTION OF NOBLE GASES AND OXYGEN BY MEANS OF CRYO-
GENIC AIR DISTILLATION(54) Titre : PROCEDE ET INSTALLATION DE PRODUCTION D'OXYGENE ET DE GAZ RARES PAR DISTILLATION
CRYOGENIQUE D'AIR

(57) Abstract: The invention relates to a method and installation for the production of noble gases and oxygen by means of cryogenic air distillation. The method of producing noble gases and oxygen by means of distillation in a column system comprising at least one medium-pressure column (K01), one low-pressure column (K02) and one auxiliary column (K05) consists in: drawing off an intermediary flow discharge (LR1) at an intermediary level of the medium-pressure column and transferring same to the low-pressure column; drawing off a flow discharge (LR2) from the medium-pressure column, which is enriched in oxygen in relation to the intermediary flow discharge, and transferring same to the tank of the auxiliary column; drawing off a nitrogen-rich flow discharge (WN2) from the head of the low-pressure column; drawing off an oxygen-rich liquid flow discharge (CL) from the tank of the low-pressure column by way of a product, optionally after a vaporisation step in order to form a gaseous product; and drawing off an oxygen-enriched flow discharge (PURGE) from the auxiliary column, which is also enriched in krypton and xenon in relation to the second oxygen-enriched flow discharge and transferring a liquid flow discharge (5, 15) containing at least 78 % mol. of nitrogen as a reflux to the auxiliary column.

(57) Abrégé : Dans un procédé de production d'oxygène et de gaz rares par distillation dans un système de colonnes comprenant au moins une colonne moyenne pression (K01), une colonne basse pression (K02) et une colonne auxiliaire (K05), on soutire un débit intermédiaire (LR1) d'un niveau intermédiaire de la colonne moyenne pression et on l'envoie

[Suite sur la page suivante]

BEST AVAILABLE COPY



(84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

à la colonne basse pression, on soutire un débit (LR2), enrichi en oxygène par rapport au débit intermédiaire, de la colonne moyenne pression et on l'envoie en cuve de la colonne auxiliaire on soutire un débit riche en azote (WN2) de la tête de la colonne basse pression on soutire un débit liquide riche en oxygène (CL) de la cuve de la colonne basse pression en tant que produit, éventuellement après une étape de vaporisation pour former un produit gazeux. On soutire de la colonne auxiliaire un débit enrichi en oxygène (PURGE), également enrichi en krypton et en xénon par rapport au deuxième débit enrichi en oxygène et on envoie un débit liquide (5,15) contenant au moins 78% mol. d'azote comme reflux à la colonne auxiliaire.

Procédé et installation de production d'oxygène et de gaz rares par distillation cryogénique d'air

La présente invention est relative à un procédé et installation de production d'oxygène et de gaz rares par distillation d'air.

5 La production de mixture faible de krypton et de xénon est classiquement réalisée à partir d'une purge au niveau du vaporiseur principal d'une double colonne de séparation d'air (voir 'Tieftemperaturtechnik' de Hausen et Linde, édition de 1985, pp.337-340 et 'Separation of Gases' d' Isalski, édition de 1989, pp.96-98). La production d'oxygène est alors soutirée de la colonne basse
10 pression quelques plateaux au-dessus du vaporiseur. Dans le cas où le soutirage de l'oxygène est fait sous forme gazeuse, cet arrangement permet de récupérer une fraction importante du krypton présent dans l'air et la totalité du xénon.

 Cependant, dans le cas d'un appareil produisant de l'oxygène par
15 procédés dits « à pompe », environ 30 % du krypton et du xénon présents dans l'air sont « perdus » dans l'oxygène liquide soutiré de la colonne basse pression.

 DE-A-2605305 décrit un appareil de séparation d'air dans lequel un fluide contenant de krypton et xénon est produit dans une colonne d'épuration alimentée par deux débits de liquide riche provenant de la colonne moyenne
20 pression, le rebouillage de la colonne d'épuration étant assurée par un vaporiseur alimenté par le gaz de tête d'une colonne argon.

 Un but de la présente invention est de proposer des systèmes permettant d'augmenter le rendement krypton et xénon des appareils produisant de l'oxygène gazeux par pompage et vaporisation d'oxygène liquide (ou plus
25 généralement à fort soutirage oxygène liquide en cuve de la colonne basse pression) et, de préférence, produisant également de l'argon.

 Un autre but de la présente invention est de retrouver un vaporiseur principal à haute teneur en oxygène massivement purgé et ainsi limiter fortement en concentration hydrocarbures/impuretés (avantage de l'oxytone à pompe), ce
30 qui n'est pas le cas avec le schéma classique produisant une mixture faible de krypton et de xénon.

Selon un objet de l'invention, il est prévu un procédé de production d'oxygène et de gaz rares par distillation dans un système de colonnes comprenant au moins une colonne moyenne pression, une colonne basse pression et une colonne auxiliaire dans lequel :

5 i) on envoie au moins un débit d'air refroidi et épuré à la colonne moyenne pression où il se sépare,

 ii) on soutire au moins un premier débit enrichi en azote de la colonne moyenne pression et on envoie au moins une partie de ce débit directement ou indirectement à la colonne basse pression,

10 iii) on soutire un débit intermédiaire d'un niveau intermédiaire de la colonne moyenne pression,

 iv) on soutire un débit, enrichi en oxygène par rapport au débit intermédiaire, de la colonne moyenne pression et on l'envoie en cuve de la colonne auxiliaire,

15 v) on soutire un débit riche en azote de la tête de la colonne basse pression,

 vi) on soutire un débit liquide riche en oxygène de la colonne basse pression en tant que produit, éventuellement après une étape de vaporisation pour former un produit gazeux,

20 vii) on soutire de la colonne auxiliaire un débit enrichi en oxygène, également enrichi en krypton et en xénon par rapport au deuxième débit enrichi en oxygène,

 caractérisé en ce que l'on envoie le débit intermédiaire à la colonne basse pression et on envoie un débit liquide contenant au moins 78 % mol. d'azote
25 comme reflux à la colonne auxiliaire.

De préférence le débit liquide envoyé comme reflux à la colonne auxiliaire est de l'air liquéfié et/ou du liquide enrichi en azote par rapport à un débit d'air liquéfié envoyé à la colonne moyenne pression.

Selon des aspects facultatifs :

30 - la cuve de la colonne auxiliaire est chauffée par un gaz de tête d'une colonne argon.

- l'air liquéfié et/ou le liquide enrichi en azote par rapport à l'air est produit par échange de chaleur avec le débit liquide riche en oxygène provenant de la cuve de la colonne basse pression, éventuellement après une étape de pressurisation.
- 5 - le liquide enrichi en azote contient au moins 80 % mol. d'azote.
- l'air liquéfié ne provient pas de la colonne moyenne pression, le débit liquide envoyé en tête de la colonne auxiliaire est plus riche en azote que le débit intermédiaire ; au moins 10% de l'oxygène produit est soutiré sous forme liquide de la colonne basse pression.
- 10 Selon un autre objet de l'invention, il est prévu une installation de production d'oxygène et de gaz rares par distillation dans un système de colonnes comprenant au moins une colonne moyenne pression , une colonne basse pression et une colonne auxiliaire comprenant :
 - i) des moyens pour envoyer au moins un débit d'air refroidi et épuré à
 - 15 la colonne moyenne pression où il se sépare,
 - ii) des moyens pour soutirer au moins un premier débit enrichi en azote de la colonne moyenne pression et des moyens pour envoyer au moins une partie de ce débit directement ou indirectement à la colonne basse pression,
 - iii) des moyens pour soutirer un débit riche en azote de la tête de la
 - 20 colonne basse pression,
 - iv) des moyens pour soutirer un débit intermédiaire d'un niveau intermédiaire de la colonne moyenne pression,
 - v) des moyens pour envoyer un débit, plus riche en oxygène que le débit intermédiaire, de la cuve de la colonne moyenne pression en cuve de la
 - 25 colonne auxiliaire,
 - vi) des moyens pour envoyer un débit liquide comme reflux à la colonne auxiliaire,
 - vii) des moyens pour soutirer un débit liquide riche en oxygène (OL) de la cuve de la colonne basse pression en tant que produit, éventuellement
 - 30 après une étape de vaporisation pour former un produit gazeux, et

viii) des moyens pour soutirer de la colonne auxiliaire un troisième débit enrichi en oxygène (PURGE), également enrichi en krypton et en xénon par rapport au deuxième débit enrichi en oxygène,

5 caractérisée en ce qu'elle comprend des moyens pour envoyer comme débit de reflux à la colonne auxiliaire de l'air liquéfié ou un débit liquide enrichi en azote par rapport à un débit d'air liquide envoyé à la colonne moyenne pression .

Selon d'autres aspects facultatifs, l'installation comprend :

10 - une colonne d'épuration, des moyens pour envoyer le troisième débit enrichi en oxygène en tête de la colonne d'épuration et des moyens pour soutirer au moins quelques plateaux théoriques plus bas dans la colonne, un quatrième débit enrichi en oxygène constituant un mélange enrichi en krypton et xénon.

15 - une ligne d'échange dans laquelle l'air liquéfié et/ou le liquide enrichi en azote par rapport à l'air est produit par échange de chaleur avec le débit liquide riche en oxygène provenant de la cuve de la colonne basse pression, éventuellement après une étape de pressurisation.

L'invention sera maintenant décrite en se référant aux Figures 1 à 9 qui sont des schémas de principe d'installations selon l'invention.

20 Dans l'exemple de la Figure 1, une double colonne de séparation d'air comprend une colonne moyenne pression K01 et une colonne basse pression K02, thermiquement reliées entre elles au moyen d'un vaporiseur principal E02 qui sert à condenser au moins une partie de l'azote gazeux de tête de la colonne K01 par échange de chaleur avec de l'oxygène en cuve de la colonne K02.

25 Une colonne argon K10 est alimentée par un fluide enrichi en argon 7 provenant de la colonne basse pression K02 et un liquide enrichi en argon 9 est renvoyé de la colonne argon K10 à la colonne basse pression K02. Un débit riche en argon ARGON est soutiré en tête de la colonne K10.

30 Dans le cas des appareils à pompe, une partie de l'air sec et décarbonaté est comprimée dans un surpresseur d'air (non-illustré) jusqu'à la pression suffisante pour permettre la vaporisation de l'oxygène, éventuellement pompé. Elle est alors condensée dans la ligne d'échange principale (non-illustré). Au bout froid de la ligne d'échange principale, ce flux est détendu dans une vanne ou dans une turbine hydraulique. La phase liquide AIR LIQ de ce fluide peut être

alors répartie en débits 1,3 et 5 entre la colonne moyenne pression K01, la colonne basse pression K02 et la colonne auxiliaire K05 respectivement. L'air liquide contient 78% mol. d'azote.

5 L'autre partie de l'air à moyenne pression AIR MP est refroidie dans la ligne d'échange principale et envoyée en cuve de colonne moyenne pression K01.

Le principe de la présente invention est de concentrer le krypton et le xénon dans un liquide riche LR2 qui sera ensuite traité au niveau d'une colonne auxiliaire K05.

10 Deux liquides riches LR1 et LR2 sont donc soutirés de la colonne moyenne pression K01 : un liquide riche « classique » soutiré à un niveau intermédiaire quelques plateaux au dessus de la cuve de colonne et contenant une faible quantité du krypton et du xénon LR1 et un liquide riche de cuve, concentré en krypton et en xénon LR2. Ce liquide riche « classique » LR1 peut
15 être ensuite envoyé à la colonne K02 après avoir été sous-refroidi.

Le liquide riche de cuve LR2 est envoyé au condenseur E10 de mixture argon K10 après sous-refroidissement (non-illustré). Des plateaux sont installés au-dessus de cet équipement pour concentrer le krypton et le xénon au niveau du condenseur de mixture argon. Cet ensemble constitue la colonne K05. Une
20 partie du reflux de cette colonne est assurée par une partie 5 de l'air liquide AIR LIQ n'alimentant pas la colonne K01, et ce après l'avoir sous-refroidi. L'autre partie du reflux est assurée par une partie 15 du liquide pauvre 11 classiquement envoyée en colonne K02 via la conduite 13 et contenant au moins 80 % mol. d'azote. Un gaz 16 est soutiré au niveau intermédiaire de la colonne K05, en
25 dessous des points d'injection de reflux et constitue le liquide riche vaporisé. Il est alors recyclé dans la colonne K02. Le gaz de tête WN2' de la colonne K05 constitue une partie du gaz résiduaire WN2 quittant la boîte froide.

La purge PURGE du condenseur de mixture E10 contient la majeure partie du krypton et du xénon présents dans l'air et ayant été traités par les
30 colonnes K01 et K05. Ce flux alimente un dispositif permettant la concentration des gaz rares. Par exemple, il peut être envoyé dans la colonne de mixture faible

krypton-xénon (K90). La cuve de cette colonne contient le produit à valoriser. La vapeur 17 issue de la colonne K90 est renvoyée en cuve de colonne K05.

La colonne K90 est chauffée par un débit d'air formant une fraction de l'AIR MP. L'air liquéfié ainsi formé peut être renvoyé à la colonne moyenne pressions K01 et/ou à la colonne basse pression K02.

La production d'oxygène liquide OL est soutirée en cuve de colonne K02, au niveau du vaporiseur principal E02. Contrairement au schéma classique de production de krypton et de xénon, le vaporiseur principal est donc massivement purgé.

L'oxygène liquide OL est de préférence pressurisé par une pompe et ensuite vaporisé dans la ligne d'échange ou dans un vaporiseur dédié, par échange de chaleur avec l'air pressurisé. Alternativement un cycle d'azote peut servir à vaporiser l'oxygène liquide OL.

Sur les figures suivantes, différentes variantes issues de la figure 1 sont présentées. Les éléments communs avec la Figure 1 ne seront pas décrits une deuxième fois.

Dans le cas de la Figure 2, la totalité de l'air liquide AIR LIQ issue de la ligne d'échange principale est envoyée en colonne K01. Un fluide intermédiaire sous forme liquide 1' est soutiré de la colonne K01 (de préférence au niveau d'introduction de l'air liquide ou à un niveau au-dessus de ce niveau). Il est ensuite réparti entre la colonne K02 et K05 après avoir été sous-refroidi en deux débits 3,5. Un débit 11 contenant au moins 80 % mol/ d'azote est envoyé en tête de la colonne K05.

Dans le cas de la Figure 3, sur la base de la figure 1, le tronçon de tête de la colonne K05 est supprimé. Le reflux de cette colonne est assuré uniquement par de l'air liquide 5 de préférence sous-refroidi. Cet air liquide est produit par la vaporisation de l'oxygène liquide OL pompé et vaporisé dans la ligne d'échange. Tout le liquide pauvre 13 est envoyé à la colonne basse pression K02.

De plus, la totalité de l'air liquide AIR LIQ présent en sortie de ligne d'échange peut être soutiré de la colonne K01 (de préférence au niveau d'introduction de l'air liquide) et ensuite réparti entre la colonne K02 et K05 après avoir été sous-refroidi comme on voit à la Figure 4.

Dans le cas des figures 5 et 6, sur la base des figures 3 ou 4, le gaz résiduaire WN2' de la colonne K05 est renvoyé dans la colonne K02 en dessous du point d'injection du liquide pauvre 13.

5 Dans le cas de la figure 7, sur la base de la Figure 5, le débit 16 est supprimé et remplacé par un envoi d'azote résiduaire WN2' de la tête de la colonne auxiliaire K05 à un point intermédiaire de la colonne basse pression.

10 Sur toutes les figures décrites précédemment (Figure 1 à 7), il est possible de coupler le dispositif avec le schéma classique de production de krypton et de xénon. Pour cela, il est nécessaire d'installer des plateaux d'enrichissement en cuve de colonne K02. L'oxygène liquide OL est produit quelques plateaux au-dessus du vaporiseur principal E02. Une purge 21 est soutirée au niveau du vaporiseur principal E02. Elle contient environ 70 % mol. du krypton et la totalité du xénon présents dans la colonne K02. Elle est envoyée à la colonne K90 pour récupérer les gaz rares.

15 Un exemple est donné sur la figure 8.

Sur toutes les figures précédentes (Figure 1 à 8), la co-production d'argon est mentionnée. Cependant, il est possible d'adapter les dispositifs décrits précédemment à un appareil sans production d'argon. Il suffit, par exemple, d'installer un échangeur permettant de condenser une fraction de gaz 7 soutiré de la colonne K02. Une fois liquéfié, il est renvoyé (9) en colonne K02. Le rebouillage de la colonne K05 est ainsi assuré.

20 Un exemple est donné sur la figure 9.

Dans la cas d'un schéma avec turbine d'insufflation, l'air insufflé est envoyé en cuve de colonne K05 afin de récupérer le krypton et le xénon qu'il contient.

25 De plus, les schémas décrits sur les figures de 1 à 9 peuvent également inclure des ensembles de distillation tel qu'une colonne Etienne par exemple (colonne opérant à une pression intermédiaire entre les moyenne et basse pressions et alimentée par du liquide riche). Dans ce cas, il est possible de modifier le condenseur de tête d'une colonne Etienne en remplaçant la colonne argon K10 des Figures 1 à 9 par une colonne Etienne selon le même principe :
30 adjonction de plateaux au-dessus du condenseur pour concentrer les gaz rares.

Il est peut-être également intéressant de ne pas envoyer la totalité de l'air liquide en tête de la colonne auxiliaire mais de n'introduire à cette entrée de la colonne que le débit qui permet d'assurer un L/V (rapport du débit liquide tombant sur le débit de gaz montant dans la section de distillation) nécessaire à la concentration du Kr et du Xe en cuve de K05 en limitant la concentration en oxygène dans la cuve de K05. Le reste du débit d'air liquide est alors envoyé en cuve de la colonne auxiliaire avec le liquide riche LR2.

Revendications

1. Procédé de production d'oxygène et de gaz rares par distillation
5 dans un système de colonnes comprenant au moins une colonne moyenne pression (K01), une colonne basse pression (K02) et une colonne auxiliaire (K05) dans lequel :

i) on envoie au moins un débit d'air (1) refroidi et épuré à la colonne moyenne pression où il se sépare,

10 ii) on soutire au moins un premier débit enrichi en azote (11) de la colonne moyenne pression et on envoie au moins une partie de ce débit directement ou indirectement à la colonne basse pression,

iii) on soutire un débit intermédiaire (LR1) d'un niveau intermédiaire de la colonne moyenne pression,

15 iv) on soutire un débit (LR2), enrichi en oxygène par rapport au débit intermédiaire, de la cuve de la colonne moyenne pression et on l'envoie en cuve de la colonne auxiliaire,

v) on soutire un débit riche en azote (WN2) de la tête de la colonne basse pression,

20 vi) on soutire un débit liquide riche en oxygène (OL) de la colonne basse pression en tant que produit, éventuellement après une étape de vaporisation pour former un produit gazeux,

vii) on soutire de la colonne auxiliaire un débit enrichi en oxygène (PURGE), également enrichi en krypton et en xénon par rapport au deuxième
25 débit enrichi en oxygène,

caractérisé en ce que l'on envoie le débit intermédiaire (LR1) à la colonne basse pression et on envoie au moins un débit liquide (5,15) contenant au moins 78 % mol. d'azote comme reflux à la colonne auxiliaire.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel on envoie le troisième
30 débit enrichi en oxygène (PURGE) en tête d'une colonne d'épuration (K90) et on soutire au moins quelques plateaux théoriques plus bas dans la colonne un

quatrième débit enrichi en oxygène (MIXTURE) constituant un mélange enrichi en krypton et xénon.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le débit liquide (5) envoyé comme reflux à la colonne auxiliaire (K05) est de l'air liquéfié et/ou du liquide enrichi en azote par rapport à un débit d'air liquéfié envoyé à la colonne moyenne pression.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la cuve de la colonne auxiliaire est chauffé par une gaz de tête d'une colonne argon (K10).

5. Procédé selon la revendication 3 ou 4 dans lequel l'air liquéfié (5) et/ou le liquide enrichi en azote par rapport à l'air est produit par échange de chaleur avec le débit liquide riche en oxygène (OL) provenant de la cuve de la colonne basse pression, éventuellement après une étape de pressurisation.

6. Procédé selon la revendication 3 dans lequel le liquide enrichi en azote (15) contient au moins 80 % mol. d'azote.

7. Procédé selon la revendication 3 dans lequel l'air liquéfié (5) ne provient pas de la colonne moyenne pression.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le débit liquide (5,15) envoyé en tête de la colonne auxiliaire est plus riche en azote que le débit intermédiaire.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel au moins 10% de l'oxygène produit est soutiré sous forme liquide de la colonne basse pression.

10. Installation de production d'oxygène et de gaz rares par distillation dans un système de colonnes comprenant au moins une colonne moyenne pression (K01), une colonne basse pression (K02) et une colonne auxiliaire (K05) comprenant :

i) des moyens (1) pour envoyer au moins un débit d'air refroidi et épuré à la colonne moyenne pression où il se sépare,

ii) des moyens pour soutirer au moins un premier débit enrichi en azote (11) de la colonne moyenne pression et des moyens pour envoyer au

moins une partie de ce débit directement ou indirectement à la colonne basse pression,

iii) des moyens pour soutirer un débit riche en azote (WN2) de la tête de la colonne basse pression,

5 iv) des moyens pour soutirer un débit intermédiaire (LR1) d'un niveau intermédiaire de la colonne moyenne pression,

v) des moyens pour envoyer un débit, plus riche en oxygène que le débit intermédiaire, de la colonne moyenne pression en cuve de la colonne auxiliaire,

10 vi) des moyens pour envoyer un débit liquide (5,15) comme reflux à la colonne auxiliaire,

vii) des moyens pour soutirer un débit liquide riche en oxygène (OL) de la cuve de la colonne basse pression en tant que produit, éventuellement après une étape de vaporisation pour former un produit gazeux, et

15 viii) des moyens pour soutirer de la colonne auxiliaire un troisième débit enrichi en oxygène (PURGE), également enrichi en krypton et en xénon par rapport au deuxième débit enrichi en oxygène,

caractérisée en ce qu'elle comprend des moyens pour envoyer comme débit de reflux à la colonne auxiliaire de l'air liquéfié ou un débit liquide enrichi en azote par rapport à un débit d'air liquide envoyé à la colonne moyenne pression .

20 11. Installation selon la revendication 10 comprenant une colonne d'épuration (K90), des moyens pour envoyer le troisième débit enrichi en oxygène (PURGE) en tête de la colonne d'épuration et des moyens (MIXTURE) pour soutirer au moins quelques plateaux théoriques plus bas dans la colonne un quatrième débit enrichi en oxygène constituant un mélange enrichi en krypton et xénon.

25 12. Installation selon la revendication 10 ou 11 comprenant une ligne d'échange dans laquelle l'air liquéfié et/ou le liquide enrichi en azote par rapport à l'air est produit par échange de chaleur avec le débit liquide riche en oxygène provenant de la cuve de la colonne basse pression, éventuellement après une

30 étape de pressurisation.

1/9

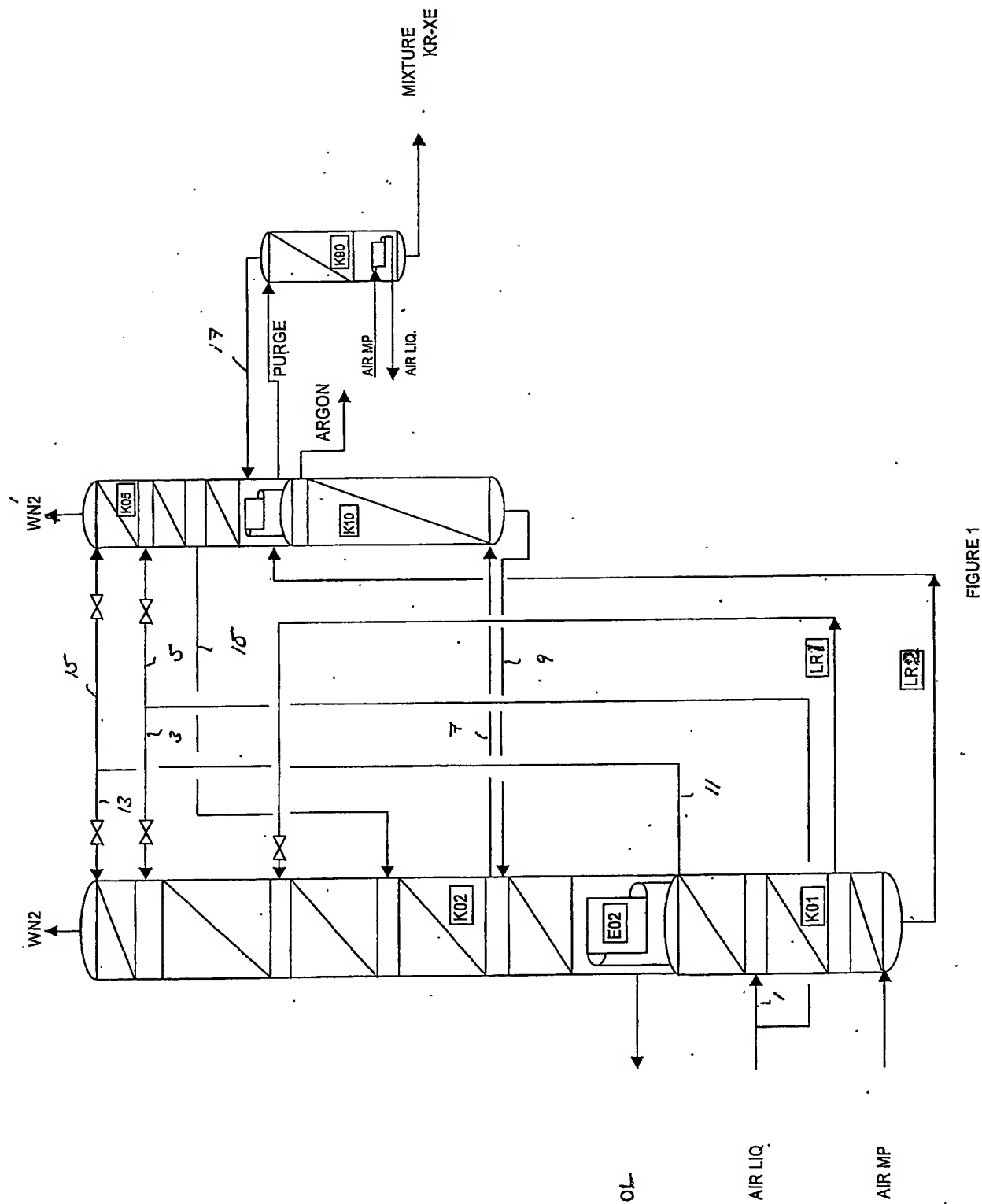


FIGURE 1

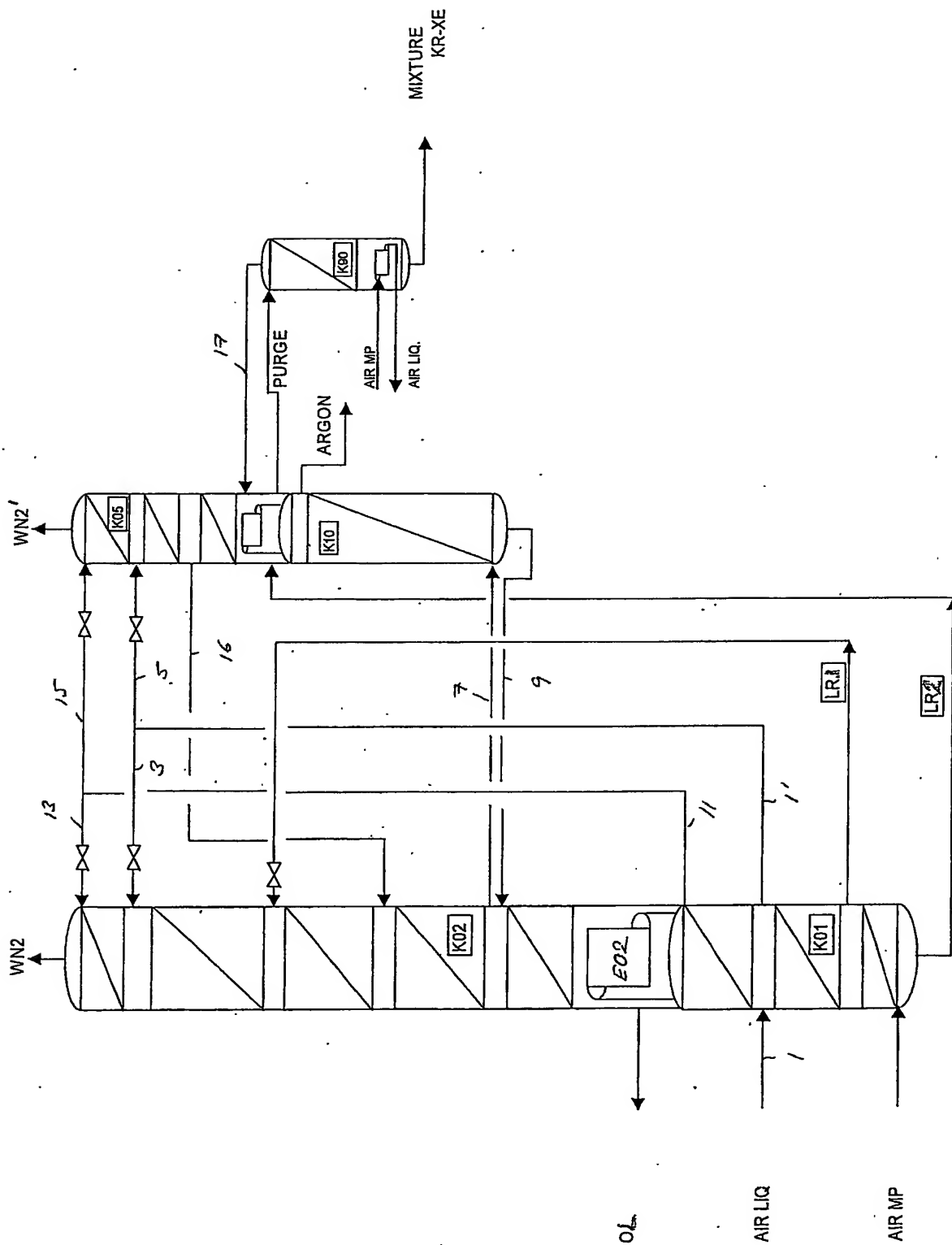


FIGURE 2

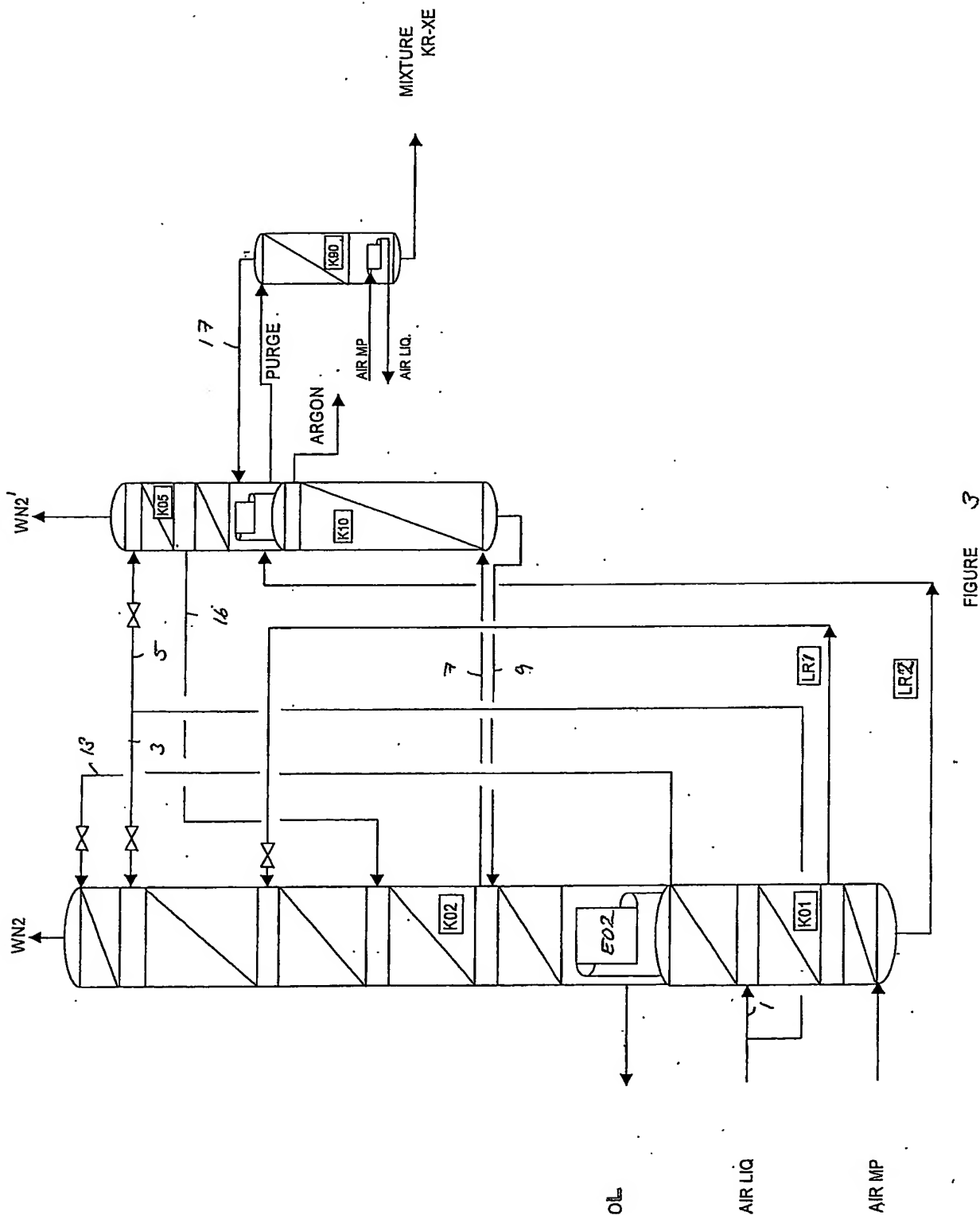


FIGURE 3

4/9

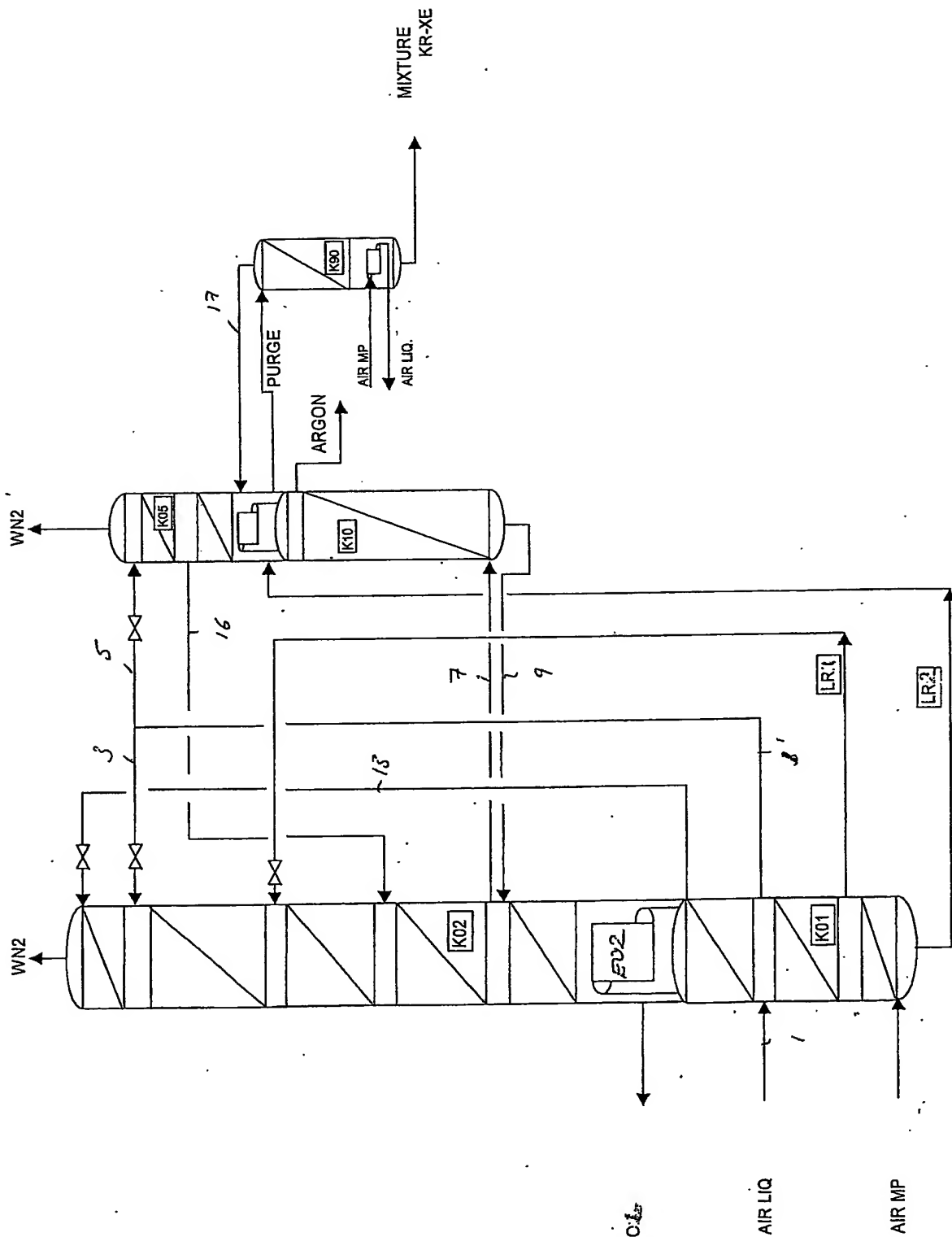
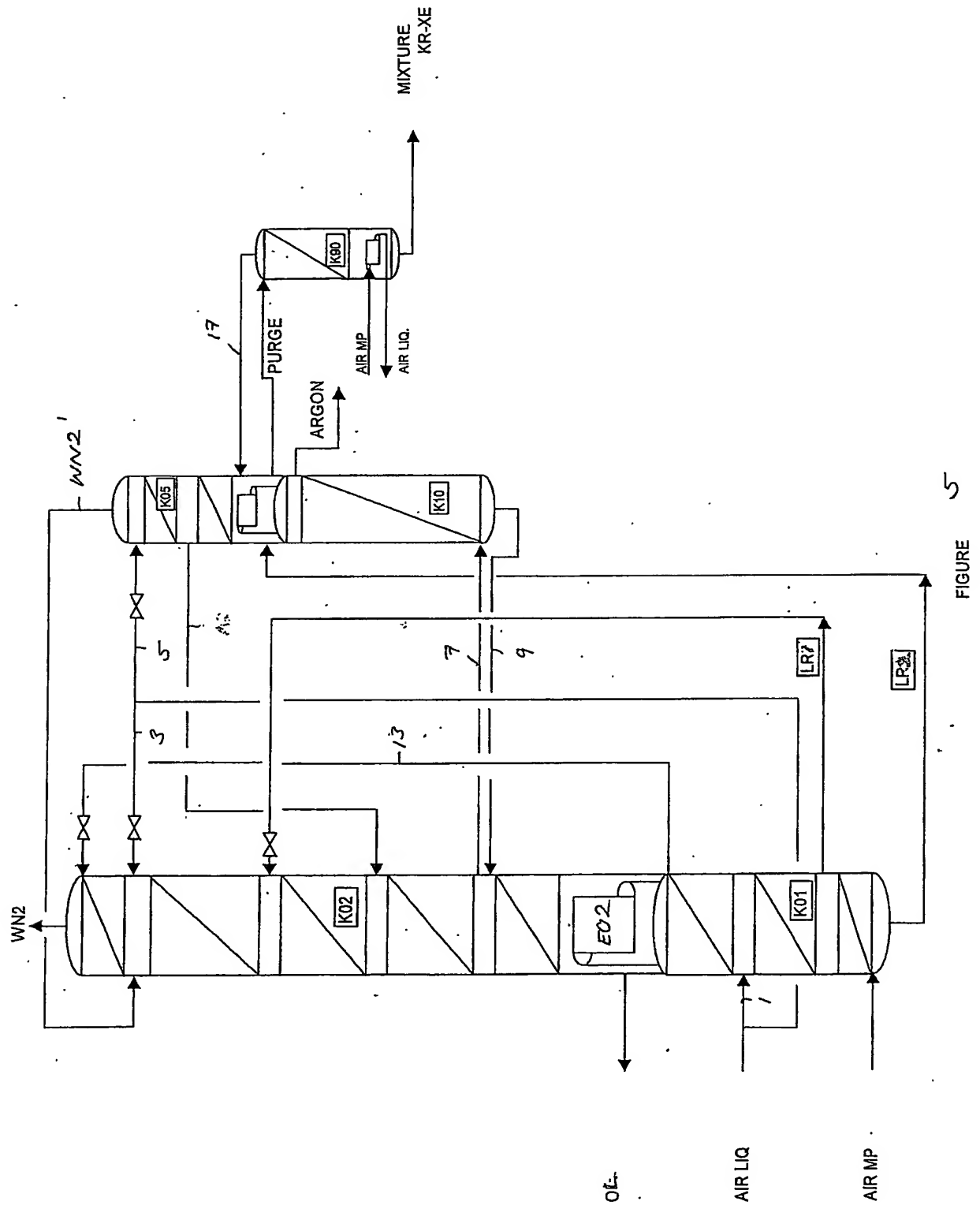


FIGURE 4



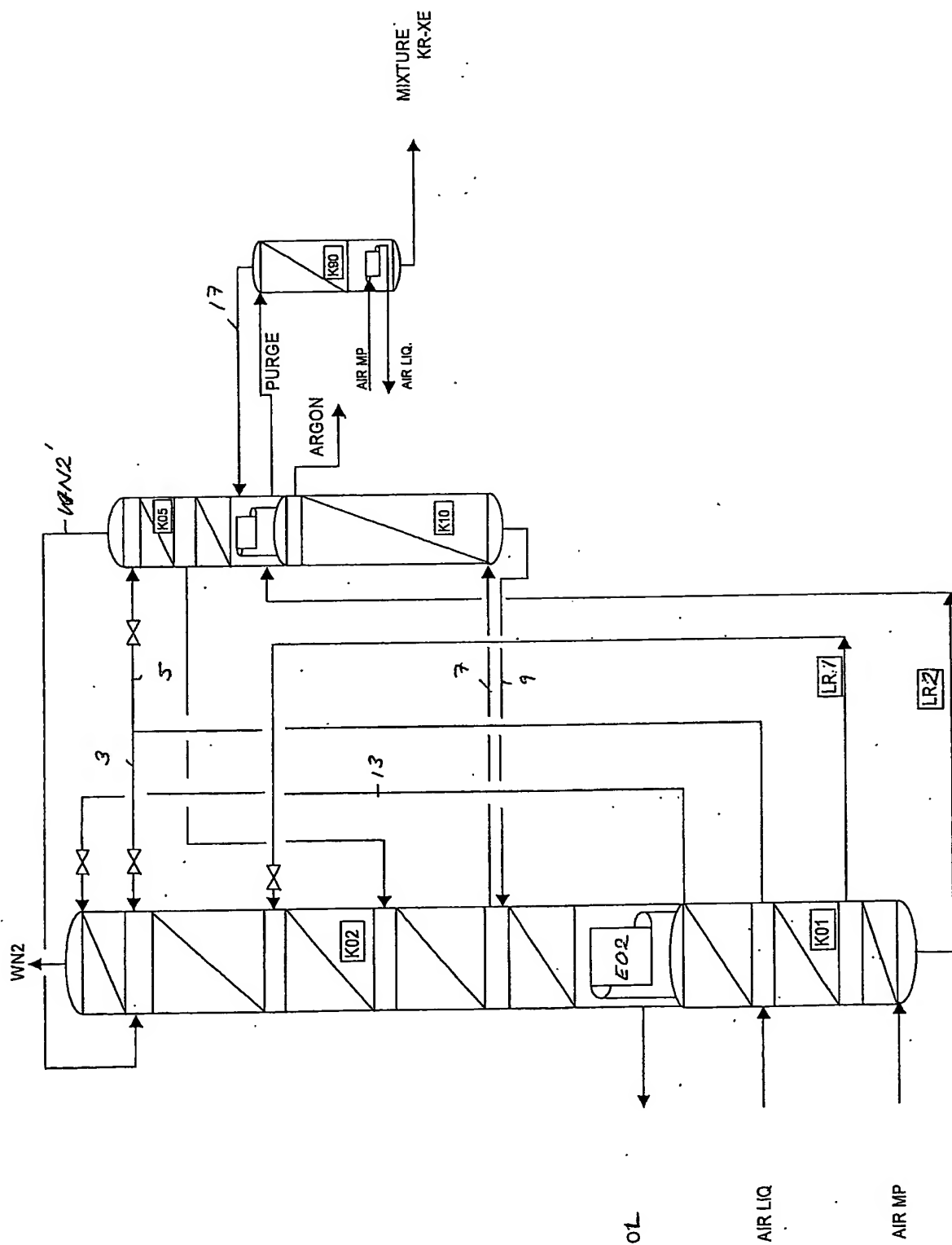


FIGURE 6

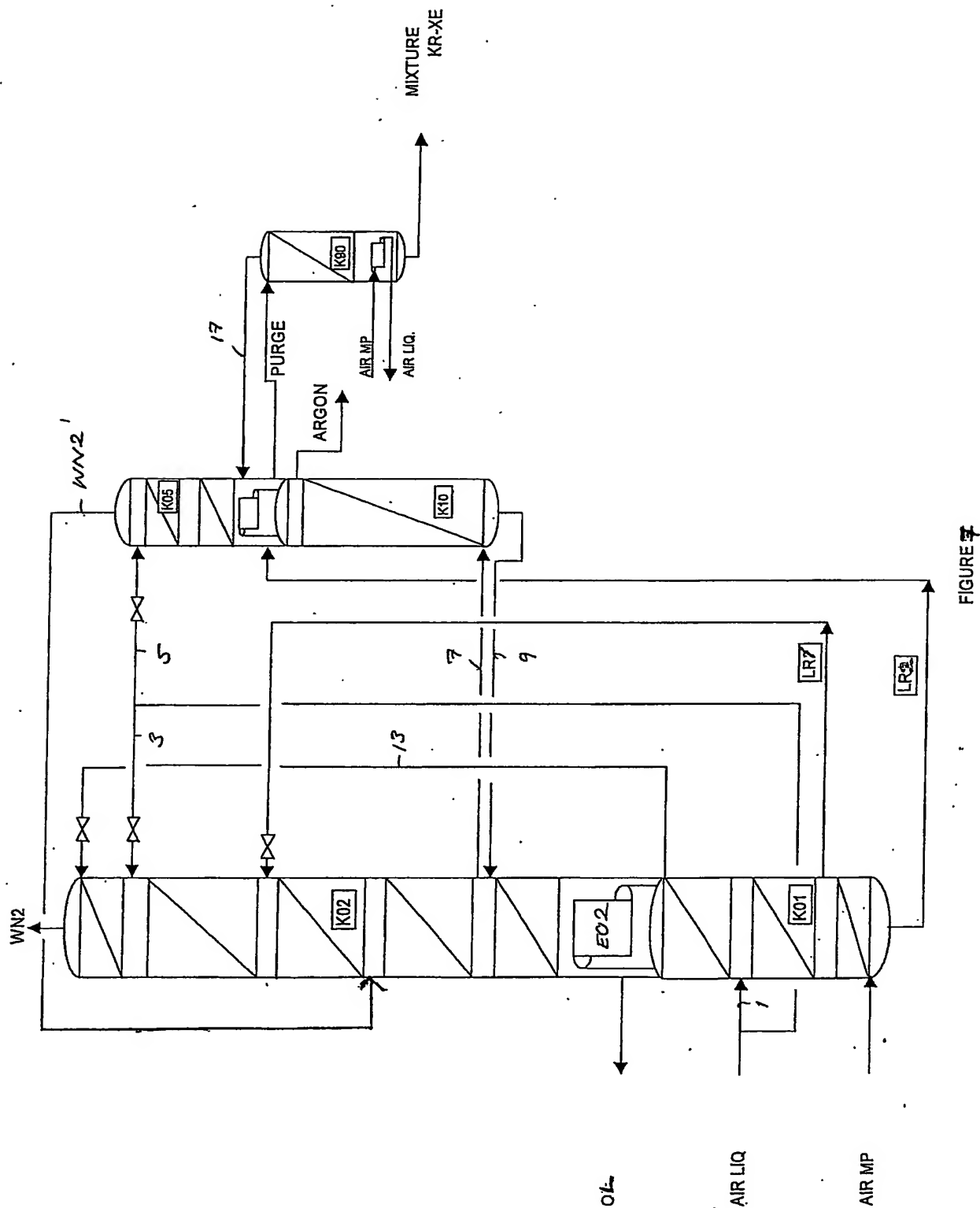
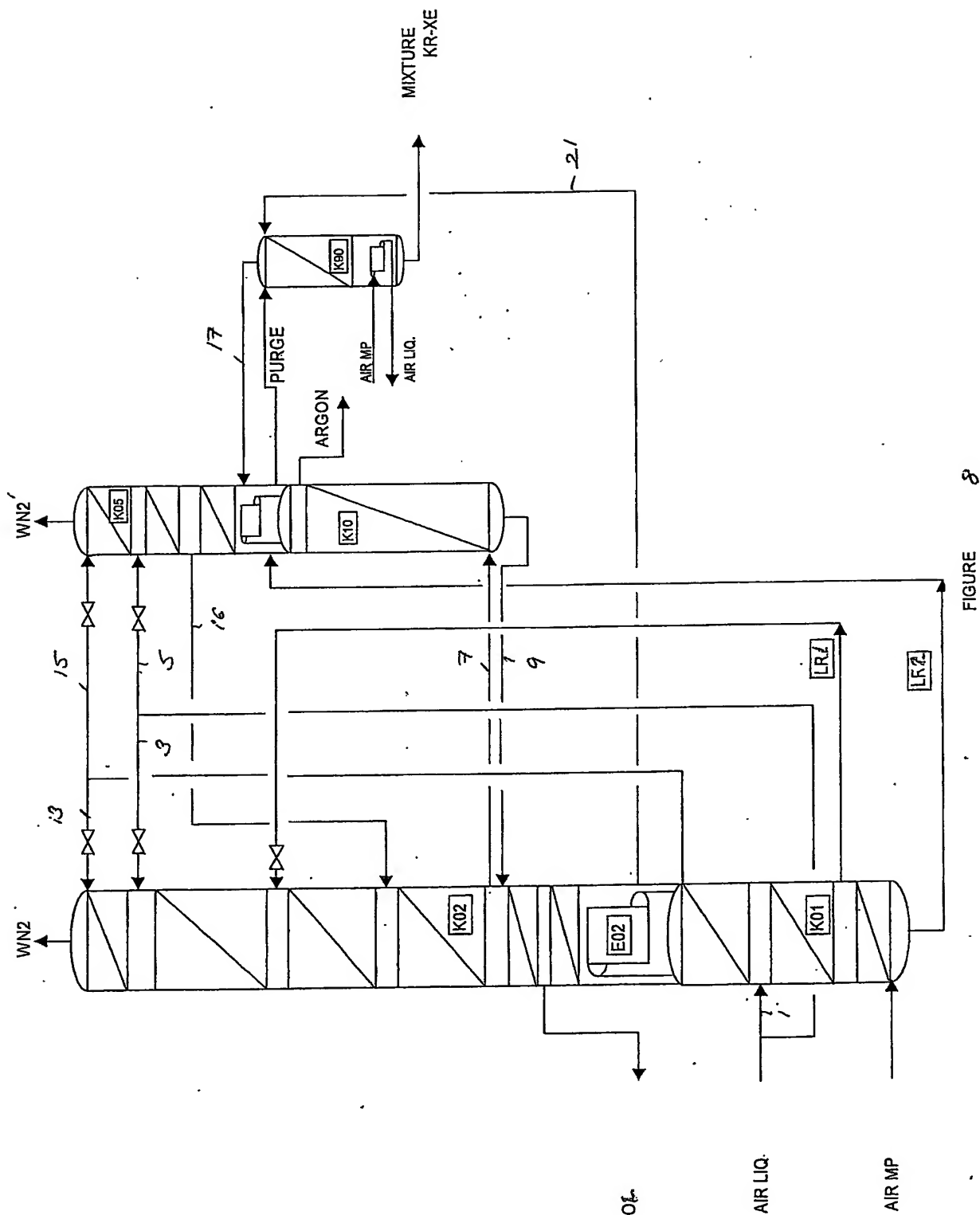
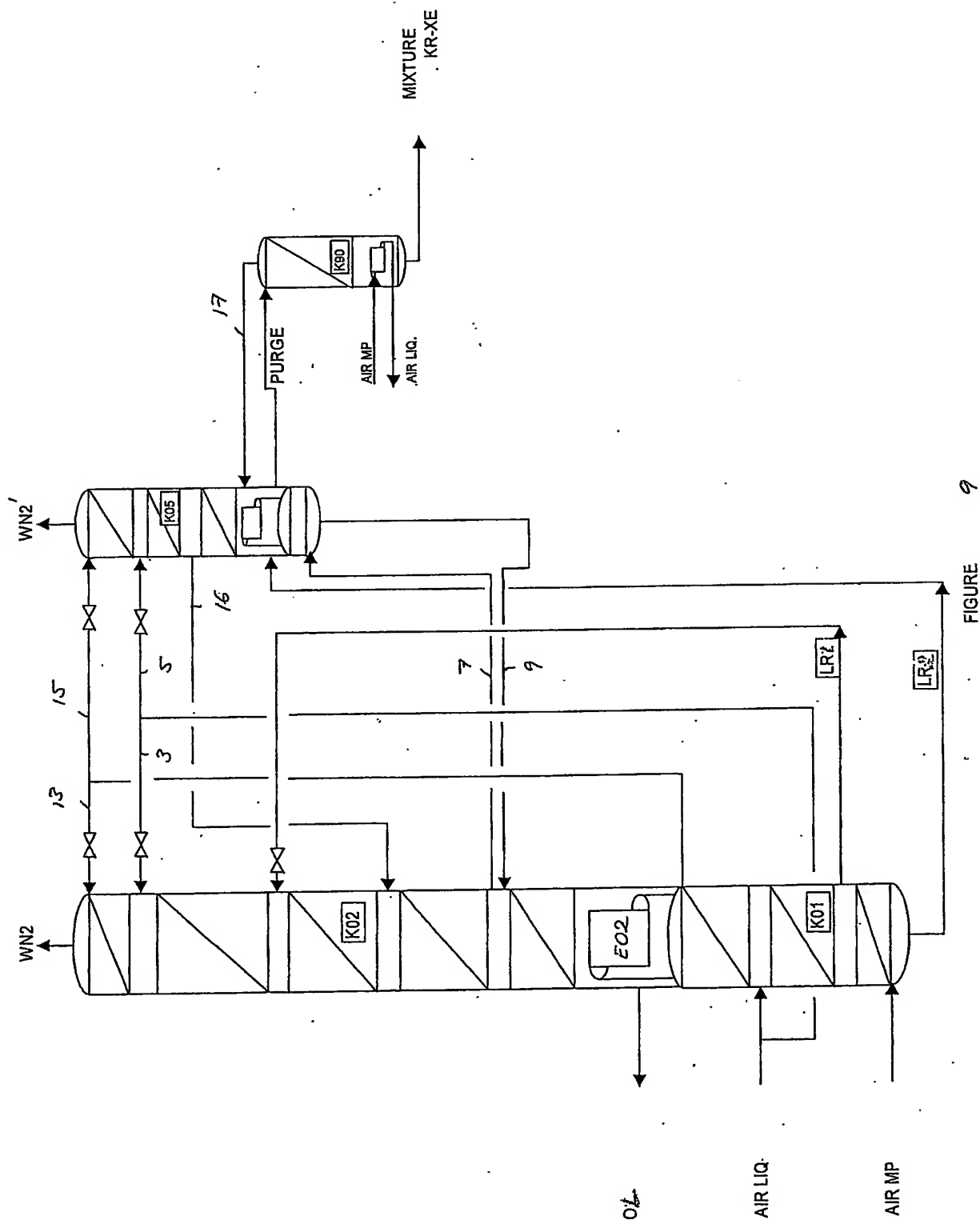


FIGURE 7

8/9





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 03/02420

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 F25J3/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 F25J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 26 05 305 A (MESSER GRIESHEIM GMBH) 18 August 1977 (1977-08-18) cited in the application page 3, paragraph 1; figure page 5, paragraph 3 -page 7, paragraph 1 ---	1-6,8-12
Y	DE 198 55 486 A (LINDE AG) 10 June 1999 (1999-06-10) column 2, line 49 - line 64; figure 4 ---	1,3-6, 8-10,12
Y	US 5 063 746 A (AGRAWAL RAKESH ET AL) 12 November 1991 (1991-11-12) column 8, line 52 -column 9, line 23; figure 4 --- -/--	2,11

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 February 2004

Date of mailing of the international search report

16/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Göritz, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 03/02420

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	"PROCESS FOR KRYPTON AND XENON RECOVERY IN PUMPED-LOX ASU CYCLES" , RESEARCH DISCLOSURE, KENNETH MASON PUBLICATIONS, HAMPSHIRE, GB, NR. 425, PAGE(S) 1163-1164 XP000889151 ISSN: 0374-4353 the whole document ---	1,9
A	DE 100 00 017 A (LINDE AG) 29 June 2000 (2000-06-29) the whole document ---	1
A	US 4 401 448 A (LA CLAIR LOUIS M) 30 August 1983 (1983-08-30) the whole document -----	2,11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/02420

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2605305	A	18-08-1977	DE 2605305 A1	18-08-1977
DE 19855486	A	10-06-1999	DE 19855486 A1	10-06-1999
US 5063746	A	12-11-1991	CA 2060222 A1	06-08-1992
			JP 2105268 C	06-11-1996
			JP 5060461 A	09-03-1993
			JP 8007020 B	29-01-1996
DE 10000017	A	29-06-2000	DE 10000017 A1	29-06-2000
US 4401448	A	30-08-1983	AT 15355 T	15-09-1985
			AU 554233 B2	14-08-1986
			AU 1493483 A	01-12-1983
			BR 8302647 A	17-01-1984
			CA 1190469 A1	16-07-1985
			DE 3360716 D1	10-10-1985
			EP 0096610 A1	21-12-1983
			JP 1353846 C	24-12-1986
			JP 58213176 A	12-12-1983
			JP 61023464 B	05-06-1986
			KR 8801509 B1	16-08-1988
			ZA 8303752 A	29-02-1984

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 03/02420

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 F25J3/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 F25J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	DE 26 05 305 A (MESSER GRIESHEIM GMBH) 18 août 1977 (1977-08-18) cité dans la demande page 3, alinéa 1; figure page 5, alinéa 3 -page 7, alinéa 1	1-6,8-12
Y	DE 198 55 486 A (LINDE AG) 10 juin 1999 (1999-06-10) colonne 2, ligne 49 - ligne 64; figure 4	1,3-6, 8-10,12
Y	US 5 063 746 A (AGRAWAL RAKESH ET AL) 12 novembre 1991 (1991-11-12) colonne 8, ligne 52 -colonne 9, ligne 23; figure 4	2,11
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 février 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/02/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Göritz, D

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 03/02420

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>"PROCESS FOR KRYPTON AND XENON RECOVERY IN PUMPED-LOX ASU CYCLES" , RESEARCH DISCLOSURE, KENNETH MASON PUBLICATIONS, HAMPSHIRE, GB, NR. 425, PAGE(S) 1163-1164 XPO00889151 ISSN: 0374-4353 le document en entier</p>	1,9
A	<p>DE 100 00 017 A (LINDE AG) 29 juin 2000 (2000-06-29) le document en entier</p>	1
A	<p>US 4 401 448 A (LA CLAIR LOUIS M) 30 août 1983 (1983-08-30) le document en entier</p>	2,11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 03/02420

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 2605305	A	18-08-1977	DE 2605305 A1	18-08-1977
DE 19855486	A	10-06-1999	DE 19855486 A1	10-06-1999
US 5063746	A	12-11-1991	CA 2060222 A1	06-08-1992
			JP 2105268 C	06-11-1996
			JP 5060461 A	09-03-1993
			JP 8007020 B	29-01-1996
DE 10000017	A	29-06-2000	DE 10000017 A1	29-06-2000
US 4401448	A	30-08-1983	AT 15355 T	15-09-1985
			AU 554233 B2	14-08-1986
			AU 1493483 A	01-12-1983
			BR 8302647 A	17-01-1984
			CA 1190469 A1	16-07-1985
			DE 3360716 D1	10-10-1985
			EP 0096610 A1	21-12-1983
			JP 1353846 C	24-12-1986
			JP 58213176 A	12-12-1983
			JP 61023464 B	05-06-1986
			KR 8801509 B1	16-08-1988
			ZA 8303752 A	29-02-1984